

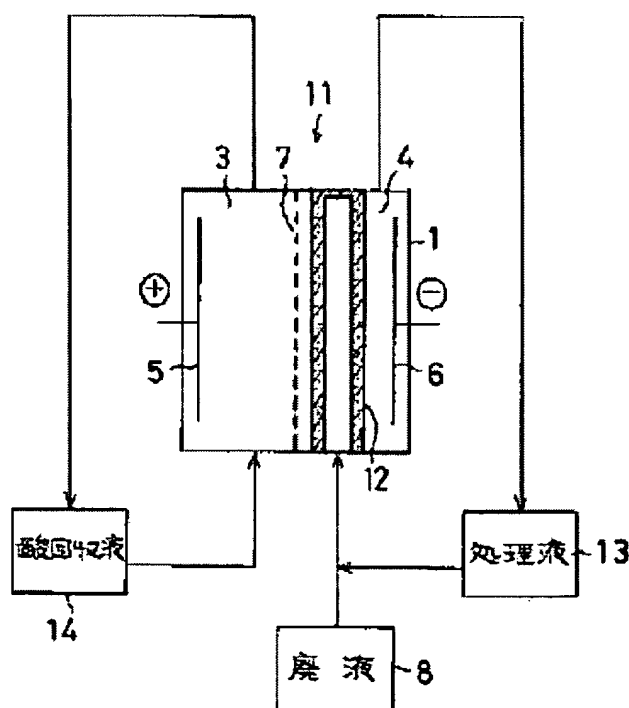
ELECTRODIALYSIS DEVICE**Publication number:** JP6182346**Publication date:** 1994-07-05**Inventor:** KANEKO MASAOKI; SHOJI YUICHI**Applicant:** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO**Classification:**

- international: **B01D61/44; C02F1/46; C02F1/469; G21F9/06;
B01D61/42; C02F1/46; C02F1/469; G21F9/06; (IPC1-
7): C02F1/469; B01D61/44; C02F1/46; G21F9/06**

- European:

Application number: JP19920340157 19921221**Priority number(s):** JP19920340157 19921221**Report a data error here****Abstract of JP6182346**

PURPOSE: To eliminate a pretreatment process by providing a impurities- separating function, simplify the removing process for the impurities and reduce the generation amount of waste. **CONSTITUTION:** An anion exchange membrane 7 is formed in a cell 1, and the inside of cell 1 is divided into an anode chamber 3 and a cathode chamber 4. An anode 5 is provided in the anode chamber 3, and an impurities separation tank 12 and a cathode 6 are provided in the cathode chamber 4. Waste liquid 8 is flowed into the impurities separation tank 12 and the impurities waste liquid 8 is removed, while acid recovering liquid 14 formed in the anode chamber 3 and treated liquid 13 containing alkali content is flowed out of the cathode chamber 4. A fluorine ion exchange membrane of high resistance to alkali is used for a anion exchanger membrane 7 and a fine porous cartridge is used for the impurities separation tank 12.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-182346

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 7 月 5 日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|--------------|-------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 2 F 1/469 | | | | |
| B 0 1 D 61/44 | Z A B | 6953-4D | | |
| | 5 1 0 | 6953-4D | | |
| C 0 2 F 1/46 | Z A B | 9344-4D | | |
| | | 9344-4D | | |
| | | | C 0 2 F 1/46 | 1 0 3 |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数 1 (全 11 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平4-340157

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 12 月 21 日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 金子 昌章

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 東海林 裕一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内

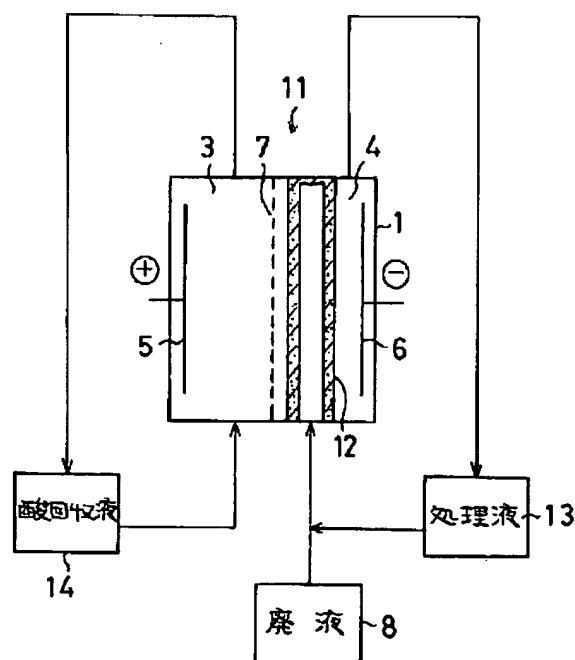
(74) 代理人 弁理士 猪股 祥晃

(54) 【発明の名称】 電気透析装置

(57) 【要約】

【目的】 不純物分離機能を付与して前処理工程を排除し、不純物の除去工程を簡略化し、廃棄物の発生量を低減する。

【構成】 セル 1 内に陰イオン交換膜 7 を設け、セル 1 内を陽極室 3 と陰極室 4 内に区画する。陽極室 3 には陽極 5 が、陰極室 4 には不純物分離槽 12 と陰極 6 が設けられる。廃液 8 は不純物分離槽 12 内に流入し、廃液 8 中の不純物が除去され、陽極室 3 からは酸回収液 14 が、陰極室 4 からはアルカリ分を含む処理液 13 が流出する。陰イオン交換膜 7 には耐アルカリ性の高いフッ素系イオン交換膜を、また不純物分離槽 12 には微多孔質カートリッジを使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セル内に陰イオン交換膜が設けられて、該セル内は陽極室と陰極室に区画され、前記陽極室には陽極が設けられ、前記陰極室には不純物分離槽と陰極が設けられ、前記不純物分離槽内に廃液が流入し、前記陽極室からは酸成分が流出し、前記陰極室からはアルカリ成分が流出するように構成したことを特徴とする電気透析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は原子力施設等から発生する塩廃液を電気分解によって酸、アルカリに再生することができる電気透析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気透析装置はイオン交換膜を使用し電気分解を行うことによって例えば硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどの塩廃液（以下、廃液と記す）を酸、アルカリに分離再生することができる装置である。電気透析装置には図7に示す陽イオン交換膜二室法、図8に示す陰イオン交換膜二室法、図9に示す陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を備えた三室法がある。

【0003】 図7の陽イオン交換膜二室法はセル1内に陽イオン交換膜2が設けられ、セル1内はこの陽イオン交換膜2によって陽極室3と陰極室4とに区画される。陽極室3には陽極5が陰極室4には陰極6がそれぞれ設けられている。図7は陽イオン交換膜2による陽イオン交換膜二室法の塩（ NaNO_3 ）および金属イオンの電解挙動を併記している。陽イオン交換膜法では陽イオン（ Na^+ ）が陽イオン交換膜2を介して陰極室4に移行し、アルカリ（ NaOH ）を回収することができる。

【0004】 図8は図7における陽イオン交換膜2の代りに陰イオン交換膜7に置き換えたもので、塩（ NaNO_3 ）および金属イオンの電解挙動を併記している。この陰イオン交換膜二室法では陰イオン（ NO_3^- ）が陰イオン交換膜7を介して陽極室3に移行し、酸（ HNO_3 ）を回収することができる。

【0005】 図9は三室法の概略構成図で塩（ NaNO_3 ）および金属イオンの電解挙動を併記している。この三室法は図7の陽イオン交換膜二室法と図8の陰イオン交換膜二室法とを組み合わせたものである。すなわち、セル1内に陽イオン交換膜2と陰イオン交換膜7を設け、これらのイオン交換膜2、7によって陽極室3と陰極室4とに区画している。

【0006】 この三室法は酸、アルカリを同時に回収することができるが、しかし廃液中に金属イオンを含む場合は金属イオンがアルカリ雰囲気陰極室4で水酸化物か、または金属として陰イオン交換膜7や陰極6に析出し、装置の劣化の原因となる可能性がある。このため、三室法には廃液から金属イオンを分離する不純物分離工

程が必要である。

【0007】 図10は従来の電気透析装置のセル1により廃液8を処理するフローを示している。すなわち、図10においては廃液8を不純物分離工程9により不純物を除去したのち、セル1内に流入して処理する。セル1内での電気透析によって得られる生成溶液10は陽極室3を循環する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 原子力発電施設から発生する廃液は例えばクラッド、金属イオンなど多くの不純物を含んでいるため、直接電気透析を行うと、前述したように不純物がイオン交換膜や電極に析出し装置の劣化原因となる。このため、不純物を廃液から分離する前処理が必要となる。

【0009】 不純物分離工程としてはろ過法、沈殿法、共沈法等がある。ろ過法は不純物中のクラッドの除去には適しているが金属イオンの分離には不向きである。沈殿法および共沈法は他の化学成分を添加し金属イオンと化学反応させて沈殿を生成するか共沈により分離する方法である。

【0010】 しかしながら、これらの方法は他の化学成分を多量に加えるため、分離した廃棄物量が増加する。従来の電気透析装置は溶液中の不純物を完全に分離するには幾つかの分離方法を組み合わせなければならず、そのため、プロセスが複雑になる。また、廃棄物の発生量を低減させるためには、不純物のみを分離する方法が必要となる課題がある。

【0011】 本発明は上記課題を解決するためになされたもので、不純物を分離できる機能を持たせて前処理工程を除去し、プロセスを単純化し、また、不純物を分離することにより廃棄物の発生量を低減できる電気透析装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明はセル内に陰イオン交換膜が設けられて、該セル内は陽極室と陰極室に区画され、前記陽極室には陽極が設けられ、前記陰極室には不純物分離槽と陰極が設けられ、前記不純物分離槽内に廃液が流入し、前記陽極室からは酸成分が流出し、前記陰極室からはアルカリ成分が流出するように構成したことを特徴とする。

【0013】

【作用】 陰極室に微多孔質カートリッジ式不純物分離槽を備えた二室電気透析装置について説明する。廃液を不純物分離槽に流し、電気透析を行う。酸性成分は陽極室に移行し酸回収される。陰極室はアルカリ性成分と廃液との混在になり、アルカリ性雰囲気となる。不純物中の金属イオンは加水分解により水酸化物の沈殿を生成する。不純物中のクラッドと共に金属イオンも水酸化物として不純物分離槽に析出し、分離することができる。

【0014】 不純物分離槽に分離した不純物の廃棄は一

つには不純物分離槽をカートリッジ式にして不純物分離槽のみを廃棄し、新しいものと交換する。また、他方には回収した酸により析出している不純物を洗い落とし、不純物をアルカリ廃液タンクに回収する。そして、固液分離することにより廃棄することができる。

【0015】 以上のように廃棄物はほとんど初期の不純物のみであるので、廃棄物の発生量が非常に低減できる。また、後処理に陽イオン交換膜を用いた二室法による電気透析装置か、または三室法による電気透析装置を使用することによりアルカリ溶液も再生することができる。

【0016】

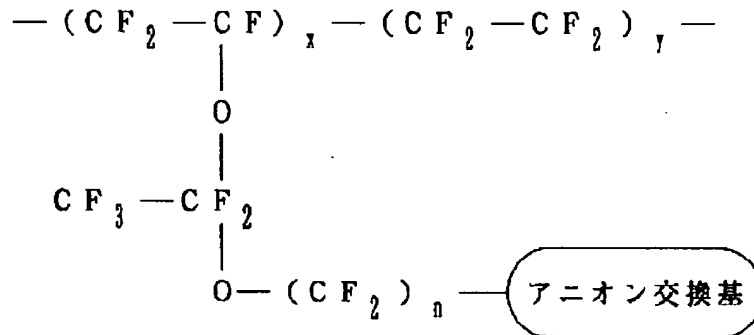
【実施例】 図1から図3を参照しながら本発明に係る電気透析装置の第1の実施例を説明する。図1において、セル1内には陰イオン交換膜7が設けられ、この陰イオン交換膜7によって陽極室3と陰極室4とに区画されて*

*いる。陽極室3内には陽極5が設けられ、陰極室4内には陰極6と不純物分離槽12が設けられている。不純物分離槽12は微多孔質カートリッジからなっており、下端は開口し、開口から廃液8が流入する。廃液8は不純物分離槽12内へ流入し、陰極室4からは処理液13が、陽極室からは酸回収液14が流出する。

【0017】 陽極5にTi-Pt電極、陰極6にSUS電極、電極面積を2(dm²)、陰イオン交換膜7にSF-34(東ソー(株)製フッ素系陰イオン交換膜)を使用し、廃液8に硝酸ナトリウム2(mol/l)、鉄イオン(Fe³⁺) 250(ppm)を用いた。電流密度20(A/dm²)、流速15(l/hr)の電気透析を行った。なお、フッ素系陰イオン交換膜7の化学式は次のとおりである。

【0018】

【化1】



【0019】 その結果、図2に示したように陽極室3にはHNO₃が回収され、その際の電流効率は70(%)であった。また、陰極室4内にはNaOHが増加し、アルカリ雰囲気となるため、鉄は水酸化鉄として不純物分離槽12内に析出した。その分離率は90%であった。

【0020】 また、初期の廃液8の組成を変化した場合の電流効率を調べた。その結果、図3に示したようにどの廃液組成においても60~70%の安定した電流効率を得られた。

【0021】 次に本発明の第2の実施例を図4により説明する。不純物に含まれる主な金属の水酸化物の溶解度積から溶解度を計算によって算出した。その結果を図4に示す。図4はCe(OH)₃、Co(OH)₂、Fe(OH)₂、La(OH)₃、Ru(OH)₄について溶解度とpHの関係を示している。なお、Eは10乗数を表している。

【0022】 図4から、ほとんどの金属がアルカリ性(pH9以上)では溶解度がppmオーダーを大きく下回ることから、水酸化物を生成し沈殿していることがわかる。このことから本実施例で示したアルカリ性にするこ

とによる不純物の分離は可能であることがわかる。

【0023】 次に本発明の第3の実施例を説明する。表1に電気透析での鉄イオンの挙動を調べた試験結果を示す。図9で説明した例と同様の三室電気透析装置を用い、硝酸ナトリウム溶液に鉄(3値)を250ppm混入させた溶液を電気透析した結果である。鉄は1%程度しか陰極室に移行せず、残りの90%以上が陽イオン交換膜に付着することがわかった。これは陰極室がアルカリ性であるため、鉄が陰極室に移行する途中で加水分解により水酸化物が生成し、その沈殿が陽イオン交換膜中に沈着したものである。また、電気透析終了後、弱酸による洗浄を行うことによって付着した鉄をほとんど回収することができた。以上のことから、図1の実施例で示した陰イオン交換膜7と陰極6との間に微多孔質膜等の不純物分離槽12を設けることによって、不純物を微多孔質膜の不純物分離槽12に析出することができることが認められた。

【0024】

【表1】

| 装 置 | 三 室 電 気 透 析 装 置 | | | | |
|-----|-----------------|-------------------------|-------------|-------------|-----|
| 条 件 | 模 擬 廃 液 | 硝酸ナトリウム | | | |
| | 硝 酸 鉄 | 250 (ppm) | | | |
| | 電 流 密 度 | 20 (A/dm ²) | | | |
| 結 果 | 電 流 効 率 (%) | 陽 極 室 | | 陰 極 室 | |
| | | 70 | | 75 | |
| | 鉄の移行率 (%) | 陽極室 | 両極室の 間の室 | 陽イオン 交換膜 | 陰極室 |
| | | 0 | 6 | 93 | 1 |

【0025】図5は本発明の第4の実施例を示すものである。第1の実施例における陰イオン交換膜7を設けた二室電気透析装置11と、陽イオン交換膜2を設けた二室電気透析装置15とを接続したことにある。この実施例によれば酸、アルカリ溶液を再生することができる。

【0026】図6は本発明の第5の実施例を示すものである。この実施例では第1の実施例における二室電気透析装置11と、三室電気透析装置16とを接続したことにある。この実施例によれば三室電気透析装置16の前処理として二室電気透析装置11を使用することができるため、廃液からの金属イオンを分離することが容易になる。なお、三室電気透析装置16としては図9で説明した構成のものを使用する。

【0027】第4および第5の実施例ではアルカリ溶液も再生することができる利点がある。上記各実施例で使用する陰イオン交換膜7は耐アルカリ性の高いフッ素系高分子膜で、例えば東ソー（株）のIE-SA48、IE-DF34、IE-SF34が好適する。

【0028】また、不純物分離槽12の微多孔膜の材料は素材としてアセチルセルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリアミド、4フッ化エチレンなどを使用できる。また、不純物分離槽に蓄積した不純物を逆洗により不純物分離槽を再生することができる。

【0029】

【発明の効果】本発明には次のような効果がある。

(1) 廃液の不純物の分離と電気透析（酸、アルカリ分離）が同時に行えるので、プロセスを簡易にできる。

(2) 不純物自体の加水分離による沈殿分離であるので、廃棄物の発生量を低減できる。

(3) 不純物の除去は不純物分離槽の交換廃棄であり容易である。

(4) 不純物の除去は回収酸の逆洗によるので、二次廃棄物を発生することがない。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明に係る電気透析装置の第1の実施例を示すブロック図。

【図2】図1の装置による塩および金属イオンの電解挙動を説明するための概略構成図。

【図3】図1の装置による模擬廃液組成に対する電流効率の影響を示す曲線図。

【図4】本発明に係る第2の実施例におけるpHと溶解度（ppm）との関係を示す特性図。

【図5】本発明に係る第4の実施例を示すブロック図。

【図6】本発明に係る第5の実施例を示すブロック図。

40 【図7】従来の陽イオン交換膜二室法の電気透析装置を説明するための概略構成図。

【図8】図7における装置で陰イオン交換膜二室法を説明するための概略構成図。

【図9】従来の三室法の電気透析装置を説明するための概略構成図。

【図10】図7における装置で廃液処理するフローを示すブロック図。

【符号の説明】

1…セル、2…陽イオン交換膜、3…陽極室、4…陰極室、5…陽極、6…陰極、7…陰イオン交換膜、8…廃

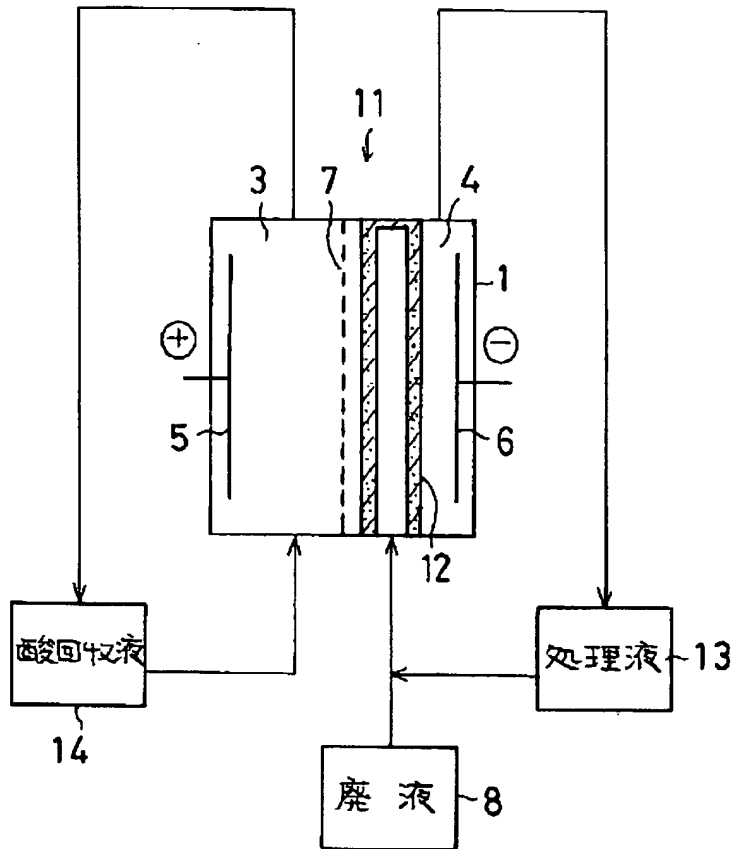
7

8

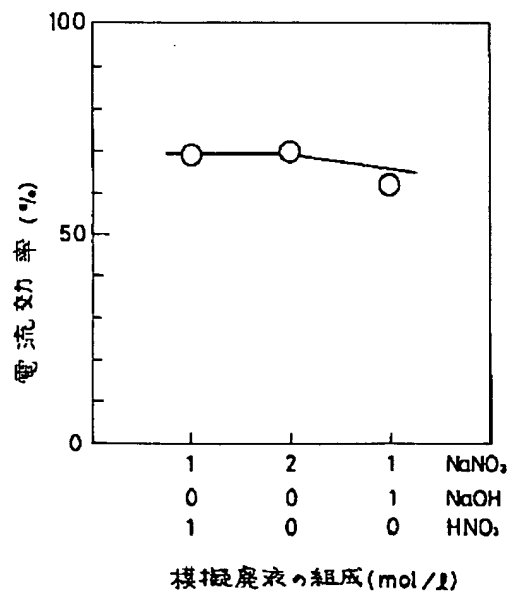
液、9…不純物分離工程、10…生成溶液、11…電気透析装置（第1の実施例）、12…不純物分離槽、13…処理液

（アルカリ回収液）、14…酸回収液、15…陽イオン交換膜の二室電気透析装置、16…三室電気透析装置。

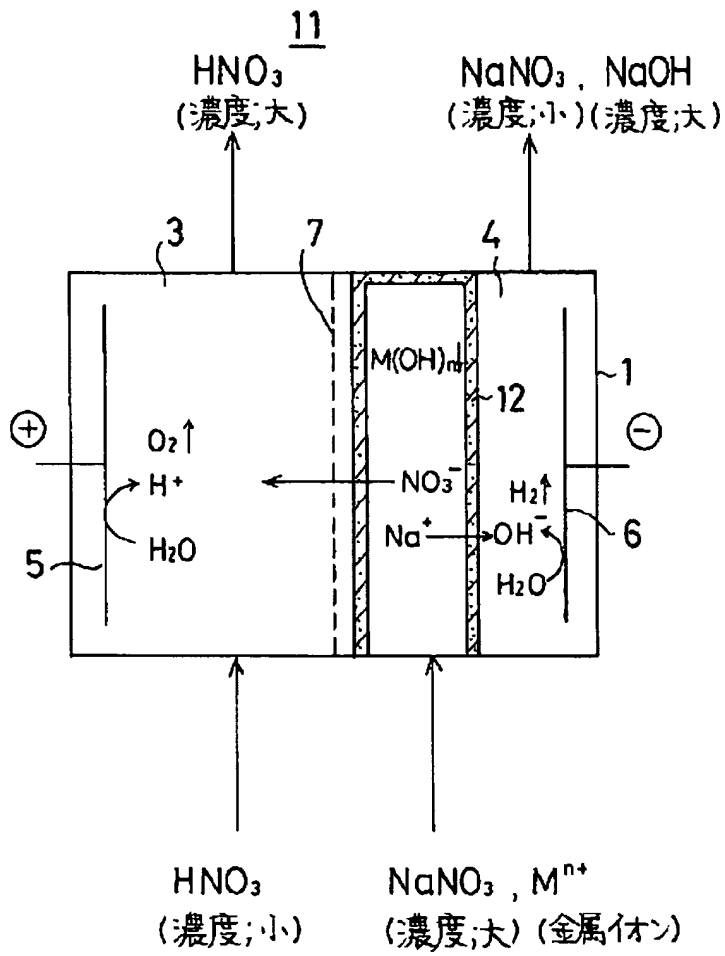
【図1】



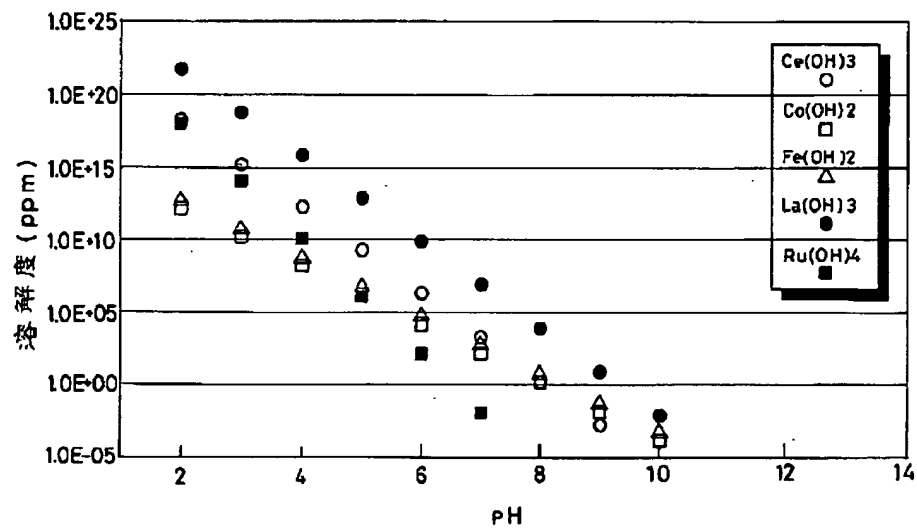
【図3】



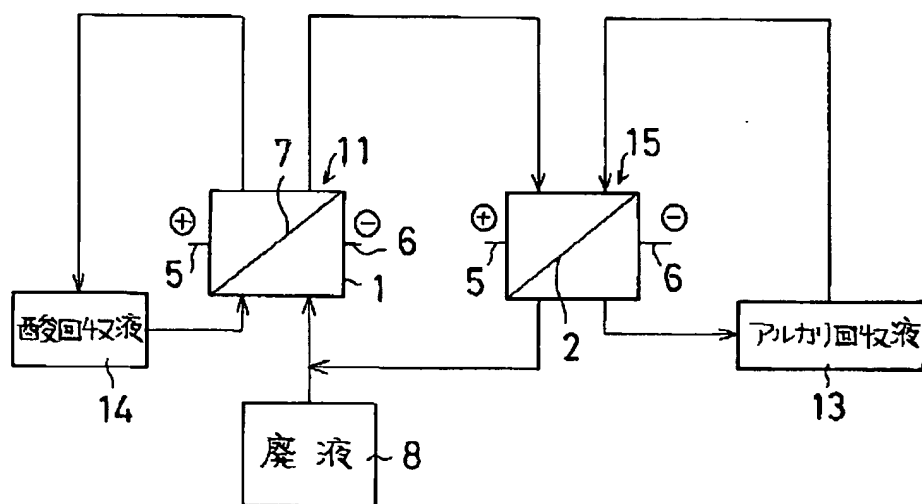
【図2】



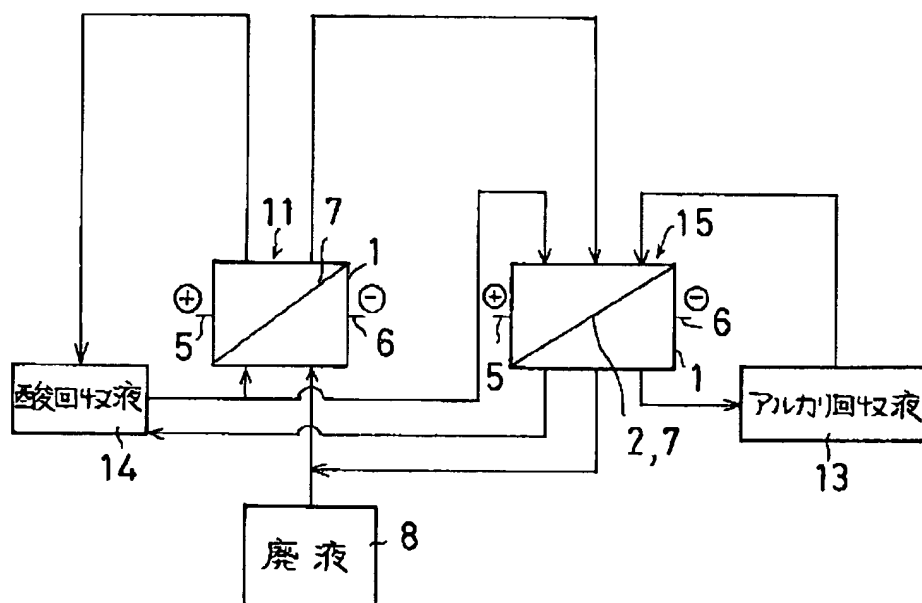
【図4】



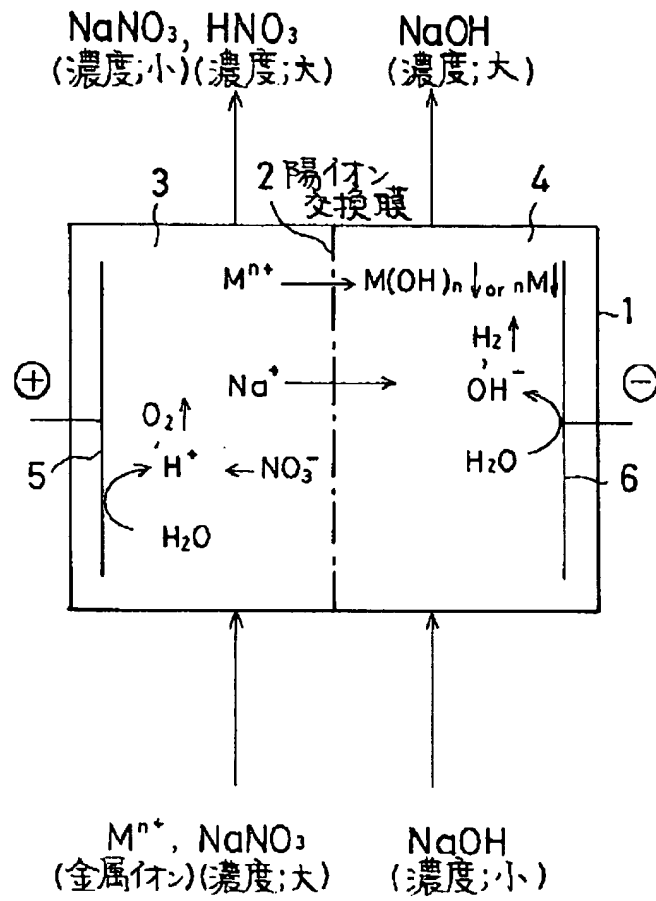
【図5】



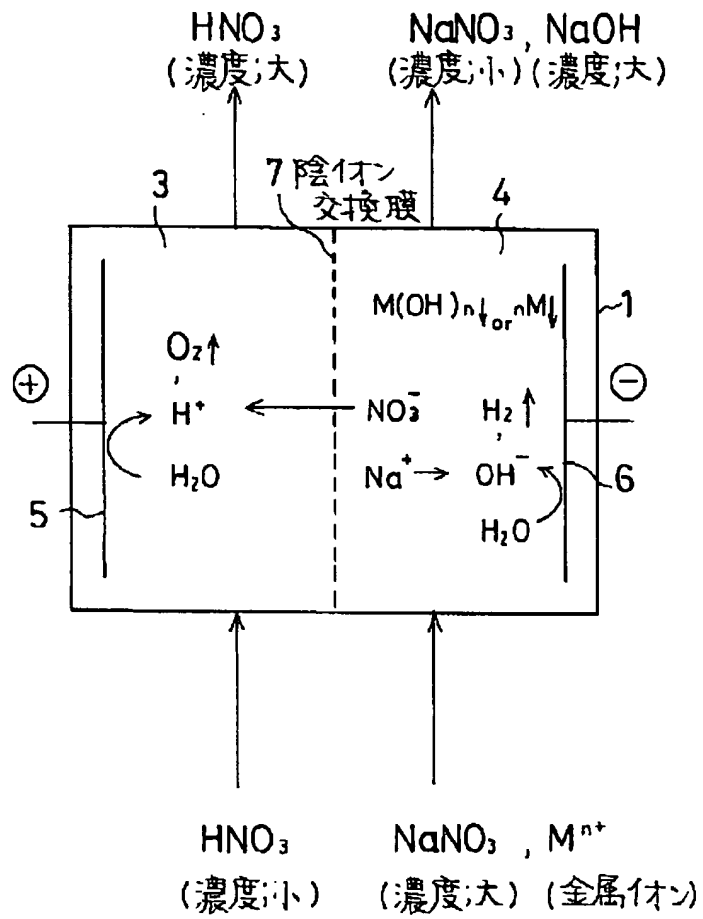
【図6】



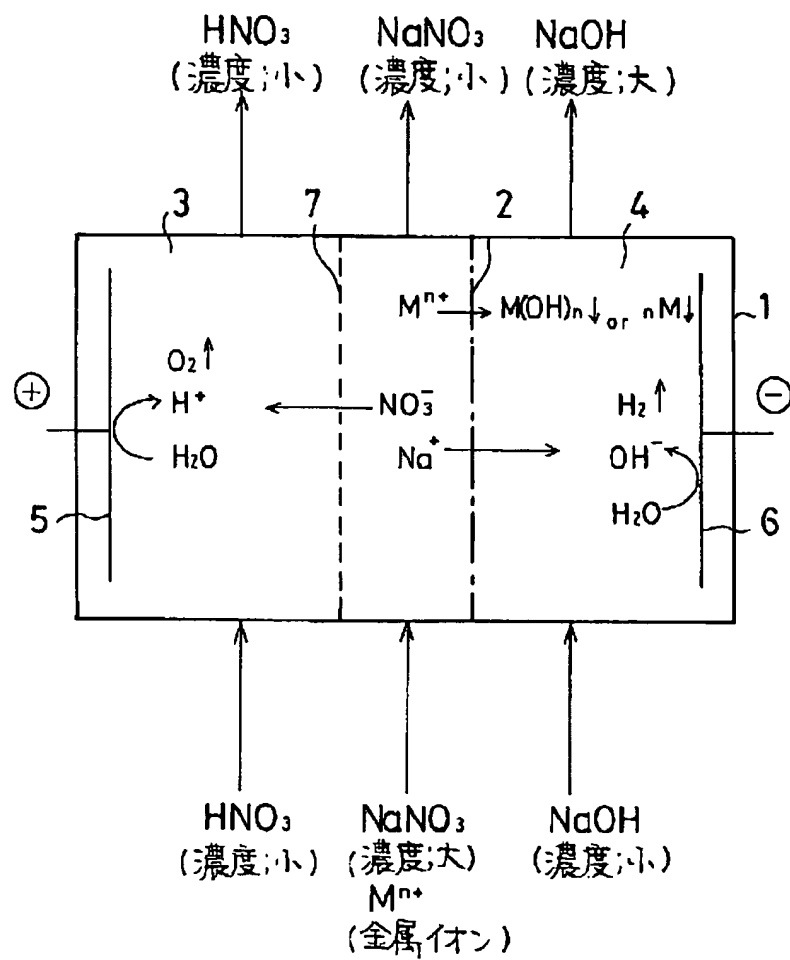
【図7】



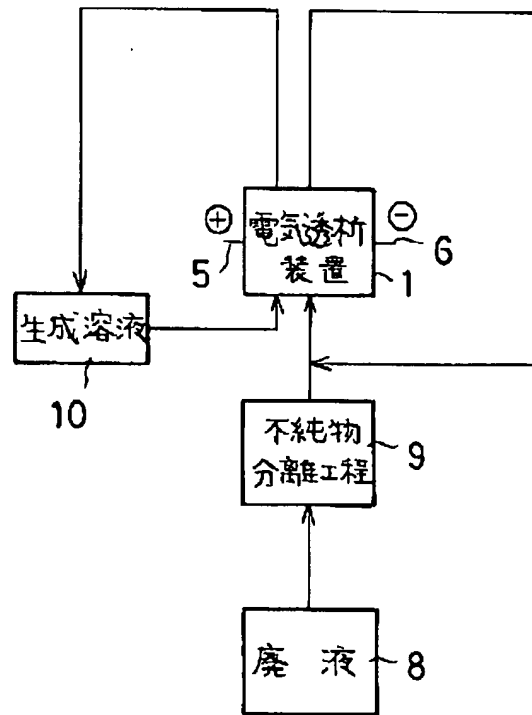
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G 2 1 F 9/06

識別記号

Z A B

5 6 1

庁内整理番号

9216-2G

9216-2G

F I

技術表示箇所